

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-156560

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30 5/40		9121-2H 9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	L F

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-341283

(22) 出願日 平成5年(1993)12月10日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 塩川 恵一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 久我 康道

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 山本 直

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱転写記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 薬品、熱、こすれ、ひかき等に耐性があり、かつ、低エネルギーで画像形成可能な熱転写記録媒体を提供する。

【構成】 基材上に少なくとも着色剤及び加熱により溶解する結着樹脂からなる熱転写層を設けた熱転写記録媒体において、該結着樹脂としてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを一方のモノマー成分とし反応性乳化剤を用いた乳化重合法によって得られた粒状アクリル系共重合体を主成分として使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に少なくとも着色剤及び加熱により溶解する結着樹脂からなる熱転写層を設けた熱転写記録媒体において、該結着樹脂がアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを一方のモノマー成分とし反応性乳化剤を用いた乳化重合法によって得られた粒状アクリル系共重合体を主成分とすることを特徴とする熱転写記録媒体。

【請求項2】 前記アクリル系共重合体の粒子径が0.07～0.5μmである請求項1又は2記載の熱転写記録媒体。 10

【請求項3】 前記の熱転写層と基材との間に熱可融性物質を主成分とする中間層を設けた請求項1記載の熱転写記録媒体。

【請求項4】 前記アクリル系共重合体のガラス転移温度が40～90℃である請求項1、2又は3記載の熱転写記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に耐薬品性、耐こすれ性、耐ひっかき性、耐熱性などにすぐれ、しかも低エネルギーで画像形成が可能な熱転写記録媒体に関する。 20

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、熱転写記録媒体はその使用時の装置の簡便性、低コスト性及びオンデマンド記録方式が可能であること等から、ワードプロセッサ、ファクシミリのみならず、現在ではFA、POSなどのオートメーション化に大きく寄与している。このような状況において熱転写記録画像にも熱・こすれ・薬品等に強いものが求められ、これらの要求に沿うかたちで多数の熱転写記録媒体が提案されてきた。 30

【0003】 転写画像にこれらの要求を充させるためには、一般に、熱転写層に用いられる結着樹脂（加熱により溶解する結着樹脂）の検討がなされている。例えば、特開平2-258294号、特開平2-258295号などの公報には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをモノマー成分としたアクリル系共重合体が良好な熱転写性を示し、熱転写画像は耐薬品性、耐摩耗性、耐熱性に優れたものであると開示されている。しかし、これら熱転写層を形成する樹脂系インクは溶剤コーティングによるため、熱転写層の厚さが全体に均一となり、被転写紙への転写に大きなエネルギーを必要とするといった不都合がある。これらを改善するものとして、特開平3-32886号公報に開示されるような樹脂成分の粒状化による感度アップの方法、特開平2-92591号公報に開示されるような中間層を設ける、等が提案されている。これらの方法は結着樹脂にエマルジョンを使用するため粒子間のせん断力低下による感度向上効果が 40 大であるが、一般的に樹脂エマルジョンには、その調製工程で多量の乳化剤が必要であり、仮に転写製膜されて

もフリーな乳化剤が遊離しやすく、結果として耐薬品性、耐熱性を低下させてしまうことになりがちである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これら従来技術の欠点を完全に克服するもので、耐薬品性、耐熱性、耐こすれ性、耐ひっかき性に強く、しかも、低エネルギーで画像形成可能な熱転写記録媒体を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基材上に少なくとも着色剤及び結着樹脂（加熱により溶解する結着樹脂）からなる熱転写層を設けた熱転写記録媒体において、該結着樹脂がアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを一方のモノマー成分とし反応性乳化剤を用いた乳化重合法によって得られた粒状アクリル系共重合体を主成分とすることを特徴とする。なお、本発明の熱転写記録媒体は、基材と熱転写層との間に熱可融性物質を主成分とする中間層が設けられたものであってもよく、この中間層を設けることで、熱転写記録媒体の熱感度の 50 一層の向上が図られる。

【0006】 以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明における熱転写層は、その結着樹脂としてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを一方のモノマー成分とし反応性乳化剤を用いた乳化重合法によって得られた粒状アクリル系共重合体を使用しているため、樹脂エマルジョンインクの粒子化による感度向上効果を有し、かつ、耐薬品性、耐熱性、耐ひっかき性、耐こすれ性を両立することが可能となった。ここにいう「反応性乳化剤」とはその構造中にビニル基、アリル基等の不飽和基と親水基とを有する水に可溶なモノマーのことで、重合終了時点で粒子表面に吸着している通常の乳化剤と異なりポリマーの一部分として生成粒子内部に組み込まれるため、熱転写製膜後も熱あるいは薬品により乳化剤がポリマーから遊離しない。従って、熱感度と前記耐性の両立が可能となる。

【0007】 本発明では前記の粒状アクリル系共重合体の粒子径を0.07～0.5μm好ましくは0.1～0.2μmにすることにより、及び／又は、ガラス転移温度（Tg）を40～90℃好ましくは60～80℃にすることにより、さらに熱感度、前記耐性を向上させることができるようになる。ただし、粒子径が0.07μmより小さいと加熱転写後の画像製膜性は良好で高い耐性が得られるものの、熱転写性が必ずしも良好とはいえない。逆に、粒子径が0.5μmより大きいとシャープな転写画像が得られにくくなる。また、粒状アクリル系共重合体のTgが40℃より低いと加熱前に既に融着されている場合があり転写性に劣り、逆に、90℃より高いと熱による融着が思うように進行せず定着性の悪い画像しか得られないといったことが起り勝ちである。

【0008】 本発明における基材としては、従来より公

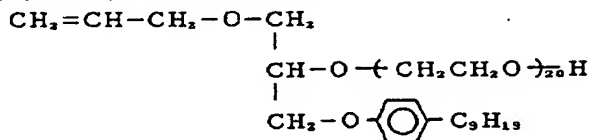
4

\* アクリロニトリル-グリシジルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-グリシジルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-2-エチルヘキシルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-isopropylメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-tert-butylメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート共重合体および前記のアクリロニトリルをメタクリロニトリルに代えた上記すべての組合せの共重合体があげられる。これらアクリル系共重合体の中で耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性の点で特に優れ、かつ工業的にも容易に製造可能な樹脂としてはアクリロニトリル-グリシジルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体である。また、これらアクリル系共重合体には上記のほかに本発明の目的を逸脱しない範囲で他の種々のビニルモノマーをコモノマーとして用い三元あるいは四元共重合体とすることができる。

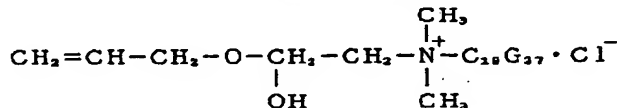
20 共重合体とすることができる。

【0011】本発明に係る前記アクリル系共重合体は、反応性乳化剤を用いた乳化重合法によって得ることができる。反応性乳化剤はビニル基、アリル基等の反応性基と親水基を持つ水に可溶なモノマーであり、アニオン系、カチオン系、ノニオン系と適宜選択できる。本発明で好適に使用される代表的な反応性乳化剤の例を(1)～(3)に示す。

(1) ノニオン型  
【化1】

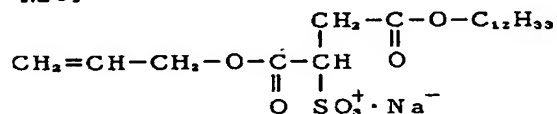


※ ※ 【化2】



た、重合条件（温度、開始剤など）の変更により分子  
量、粒径等は乳化重合が可能な範囲で設定可能である。

【0012】本発明の熱転写層には着色剤及び前記のアクリロニトリル又はメタクリロニトリルベースのアクリル系共重合体に加えて、従来公知の種々の樹脂類を添加しても良い。例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等が要求される耐性に応じて適宜選択できる。但し、これらの樹脂類の添加量は熱



これら反応性乳化剤はアクリルニトリルモノマー又はメタクリロニトリルモノマーを必須としこれに他モノマーを加えたものの100重量部に対し0.05~10重量部の範囲でその重合度等により選択されれば良い。ま

転写層中0~50重量%の範囲であることが好ましい。しかし、これら他の樹脂類も乳化剤を含有しないもの(ソープフリーエマルジョン、水分散体)とする必要がある。

【0013】本発明の熱転写層の厚さは要求される感度、濃度等に応じて適宜設定できるが、0.5~5 $\mu$ m、好ましくは0.8~3.0 $\mu$ mにすることにより感度、濃度も満足し得る熱転写記録媒体が作成できる。

【0014】また、本発明における中間層は、熱転写記録媒体に熱時剥離力を付与し、感度向上を目的とするものであり、その主成分は熱可融性物質である。その代表例としては例えば、蜜ロウ、カルナウバワックス、鯨ロウ、木ロウ、キャンデリラワックス、米ぬかロウ、モンタンワックス等の天然ワックス：パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、オゾケライト、セレシン、エステルワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックスが好適に用いられる他マルガリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フロイン酸、ペヘニン酸等の高級脂肪酸：ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール等の高級アルコール：ソルビタンの脂肪酸エステル等のエステル類：ステアリンアミド、オレインアミド等のアミド類が挙げられる但し、画像の耐こすれ性を考慮するとできるだけ硬度の高いものの使用が好ましく、本発明においてはカルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の植物性ワックスが好んで用いられる。

(熱転写層形成液組成)

カーボンブラック水分散体 (NV20%)	15重量部
2-スルホエチルメタクリレート/アクリロニトリル/ メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/ グリシジルメタクリレート共重合体エマルジョン (NV35%)	
(Tg=56℃ NW=30,000、粒子径約0.13 $\mu$ m)	35重量部
水	30重量部
メタノール	20重量部

【0019】実施例2

実施例1と同じ基材上に下記組成を乾燥後の厚さが約※

(中間層形成液組成)

カルナウバワックス	8重量部
エチレン-酢酸ビニル共重合体 (MI=400 VAc=28%)	2重量部
石油樹脂を水添したもの(軟化点90℃)	5重量部
トルエン	85重量部

さらにこの上に実施例1の熱転写層を厚さ約1.5 $\mu$ mとなるようにパーコーターで塗布、乾燥し熱転写記録媒体を得た。

【0020】実施例3

実施例2においてアクリル系樹脂をTg=40℃、Nw=30,000、粒子径約0.15 $\mu$ mである2-スルホエチルメタクリレート/アクリロニトリル/n-ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/グリシジルメ

\*【0015】その他、中間層に弾力性をもたせる(インクシートと被転写体との密着性をよくする)ために、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム等のゴム類が添加されてもよく、及び/又は、剥離層に接着性をもたせる(剥離層の脱落を防止する)ために、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体等の樹脂類を添加させてもよい。更に、ロジン、ロジンエステル、石油樹脂、水、石油樹脂、及びスチレン系樹脂等も好んで使用される。

【0016】中間層の厚さは要求される熱感度、受容紙対応性に応じて適宜設定されるが好ましくは0.5~2g/m<sup>2</sup>の間で基材上に塗設されることが好ましい。厚さが0.5g/m<sup>2</sup>より薄い場合には低平滑紙への画像形成能力に劣り、2g/m<sup>2</sup>より厚い場合には耐ひっかき性に問題が残る。

【0017】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、%は重量基準であり、NVは不揮発分、NWは重量平均分子、MIはメルトインデックスを意味している。

【0018】実施例1

基材として裏面に耐熱・滑性コートをした約4.5 $\mu$ m厚のポリエステルシートを用いた。この基材上に約2.0 $\mu$ mの厚さの熱転写層となるように下記組成をパーコーターにて塗布、乾燥し熱転写記録媒体を得た。

※1. 5 $\mu$ mになるようにパーコーターにて塗布、乾燥して中間層を形成した。

タクリレート共重合体とした以外は実施例2と同様にして熱転写記録媒体を得た。

【0021】実施例4

実施例2においてアクリル系樹脂をTg=85℃、Nw=30,000、粒子径約0.18 $\mu$ mである2-スルホエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体とした以外は実施例2同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0022】実施例5

実施例2において $T_g=32^{\circ}\text{C}$ 、 $N_w=30,000$ 、粒子径約 $0.13\mu\text{m}$ とした以外は実施例2と同じモノマーを用いて実施例2同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0023】実施例6

実施例2において $T_g=96^{\circ}\text{C}$ 、 $N_w=30,000$ 、粒子径約 $0.09\mu\text{m}$ である2-スルホエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体とした以外は実施例2と同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0024】実施例7

実施例2において粒子径約 $0.05\mu\text{m}$ とした以外は実施例2と同組成のアクリル系共重合体を用いて熱転写記録媒体を得た。

## 【0025】比較例1

実施例1においてアクリル系共重合体を乳化剤を用いたアクリロニトリル/メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体エマルジョン( $T_g=56^{\circ}\text{C}$ 、 $N_w=30,000$ 、粒子径約 $0.2\mu\text{m}$ )とした以外は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0026】比較例2

\*

## 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
熱感度(%) <sup>1)</sup>	82	100	92	100	80	100	86	74	86	100
耐熱こすれ性 <sup>2)</sup>	5	5	5	4	5	3	5	3	2	3
面スクラッチ性 <sup>3)</sup>	5	5	5	4	5	4	5	5	5	5
耐エタノール性 <sup>4)</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	1	1
耐灯油性 <sup>5)</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	2	2

注1) 熱感度 : パーコード解読率(%)—パーコードリーダーチェッカー LC2811(Symbol Technology社製)

注2) 耐熱こすれ性 :  $100^{\circ}\text{C}$ 環境下で画像に鉛ボールを当てその上から $31\text{gf}/\text{cm}^2$ の荷重で10往復(ランク5:汚れたしーランク1:画像判別不能)

注3) 面スクラッチ性 : 市販シャープペンのエッジで10往復(ランク5:欠損なしーランク1:全てとれる)

注4) 及び注5) 耐薬品性 : 面押にエタノール又は灯油を十分に浸漬し画像部を10回こする。(ランク5:欠損なしーランク1:全てとれる)

## 【0030】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、熱感度、耐薬品性などにすぐれ、良質の熱転写記録媒体が得られる。請求項2の発明によれば、更に熱感度の向上した熱転写

\*実施例2の中間層上に熱転写層として比較例1のものをを用いた以外は実施例2と同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0027】実施例8

実施例1において、 $T_g=20^{\circ}\text{C}$ 、粒子径約 $0.03\mu\text{m}$ のマイクロエマルジョンとした以外は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

## 【0028】これら10種の熱転写記録媒体を

サーマルヘッド:薄膜ラインサーマルヘッド(ドット密度 8本/mm)

印加エネルギー:  $15\text{mJ}/\text{mm}^2$

印字速度 :  $125\text{mm}/\text{sec}$

プラテン圧 :  $200\text{gf}/\text{cm}$

印字パターン : CODE39(バラレルバーコード、Narrow 2ドット巾、Wide 6ドット巾)

受容紙 : キャストコート紙ラベル(バック平滑度 2400秒、王研式平滑度計使用)

の条件で印字し、下記の評価を行なった。その評価の結果をまとめて表1に示す。なお、評価は、ランク5から4、3、2、ランク1まで(又は逆に)段階的にかわるものとする。

## 【0029】

記録媒体が得られる。請求項3及び4の発明によれば、更に転写性がよく、良質な画像の得られる熱転写記録媒体が得られる。